

PTGF-03104  
HIR.086

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re patent application of

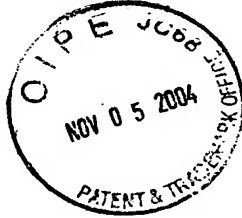
Hideaki Kato et al.

Serial No.: 10/753,870

Filing Date: January 9, 2004

For: LIGHT EMITTING DEVICE

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450



Group Art Unit: Not Yet Assigned

Examiner: Unknown

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of Japanese Application Number 2003-004239 filed on January 10, 2003, Japanese Application Number 2003-412959 filed on December 11, 2003, Japanese Application Number 2003-004240 filed on January 10, 2003, and Japanese Application Number 2003-197797 filed on July 16, 2003, upon which application the claim for priority is based. Approval and acknowledgment of receipt is respectfully requested.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Sean M. McGinn".

Sean M. McGinn

Registration No. 34,386

Date: 11/5/04

McGinn & Gibb, PLLC

Intellectual Property Law

8321 Old Courthouse Road, Suite 200

Vienna, VA 22182-3817

(703) 761-4100

Customer No. 21254

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2003年 1月10日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-004239  
Application Number:

ST. 10/C]: [JP2003-004239]

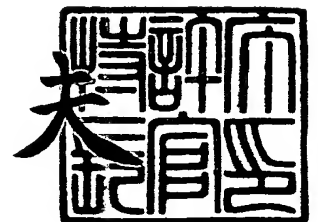
願人 豊田合成株式会社  
Applicant(s): 株式会社榎屋

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2004年 1月 5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3108436

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00531

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 加藤 英昭

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑 1 番地 豊田合成株式会社内

【氏名】 井上 光宏

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区上前津二丁目 9 番 2 9 号 株式会社槌屋内

【氏名】 林 宏明

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区上前津二丁目 9 番 2 9 号 株式会社槌屋内

【氏名】 田橋 和義

【特許出願人】

【識別番号】 000241463

【氏名又は名称】 豊田合成株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000150774

【氏名又は名称】 株式会社槌屋

## 【代理人】

【識別番号】 100095577

【弁理士】

【氏名又は名称】 小西 富雅

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100100424

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 知公

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100114362

【弁理士】

【氏名又は名称】 萩野 幹治

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045908

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発光デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 発光素子と、前記発光素子から放出された光に励起して蛍光する蛍光層と、を備えてなる発光デバイスにおいて、

前記蛍光層は蛍光体粒子と透光性無機系連結層とからなる、ことを特徴とする発光デバイス。

【請求項 2】 前記透光性無機系連結層は前記蛍光体粒子を被覆しており、前記透光性無機系連結層の膜厚は前記蛍光体粒子の平均粒径以下である、ことを特徴とする請求項 1 に記載の発光デバイス。

【請求項 3】 前記透光性無機系連結層は化学式  $M^1 + (OR^1)_m R^2_{l-1}$  (式中  $M$  は  $Si$ 、 $Al$ 、 $Zn$ 、 $Ti$  のいずれか 1 種類を含む元素、 $R^1$  は炭素数 1～5 の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基、 $R^2$  はビニル、アミノ、イミノ、エポキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、フェニル、メルカプト及びアルキル基から選ばれる少なくとも一種類を含む有機基、 $l$  は  $M$  の価数で、 $1$  及び  $m$  は整数を表す) で表されるアルコキシド化合物の加水分解物及び加水分解・縮重合物の混合物を加熱処理したものからなる、ことを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載の発光デバイス。

【請求項 4】 発光素子と、該発光素子から放出された光に励起して蛍光する蛍光層と、を備えてなる発光デバイスにおいて、

前記蛍光層は蛍光体粒子と透光性無機系連結層とからなり、該蛍光体粒子が実質的に連続するように充填されている、ことを特徴とする発光デバイス。

【請求項 5】 発光素子用の蛍光層であって、蛍光体粒子と透光性無機系連結層とからなり、該蛍光体粒子が実質的に連続するように充填されている、ことを特徴とする蛍光層。

【請求項 6】 発光素子用の蛍光層であって、蛍光体粒子と透光性無機系連結層とからなり、前記蛍光体粒子間には空間が形成されている、ことを特徴とする蛍光層。

【請求項 7】 無機系被膜形成液と蛍光体粒子とを混合して蛍光層前駆材料

を作成し、

該蛍光層前駆材料を熱処理する、ことを特徴とする発光デバイス用の蛍光層の製造方法。

【請求項 8】 前記熱処理温度は 500℃以下である、ことを特徴とする請求項 8 に記載の蛍光層の製造方法。

【請求項 9】 無機系被膜形成液は化学式  $M^1 + (OR^1)_m R^2_{1-m}$  (式中  $M$  は Si、Al、Zn、Ti のいずれか 1 種類を含む元素、 $R^1$  は炭素数 1 ～ 5 の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基、 $R^2$  はビニル、アミノ、イミノ、エポキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、フェニル、メルカプト及びアルキル基から選ばれる少なくとも一種類を含む有機基、 $l$  は  $M$  の価数で、 $l$  及び  $m$  は整数を表す) で表されるアルコキシド化合物の加水分解物及び加水分解・縮重合物の混合物からなる、ことを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の蛍光層の製造方法。

【請求項 10】 前記蛍光層前駆材料が発光素子へ塗布される、ことを特徴とする請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載の蛍光層の製造方法。

【請求項 11】 前記蛍光層前駆材料により前記蛍光層がモールド成形される、ことを特徴とする請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載の蛍光層の製造方法。

【請求項 12】 請求項 7 ～ 11 のいずれかに記載の蛍光層の製造方法を含む発光デバイスの製造方法。

【請求項 13】 発光素子と、前記発光素子から放出された光に励起して蛍光する蛍光層と、を備えてなる発光デバイスにおいて、

前記蛍光層は無機系被膜形成液と蛍光体粒子とを混合して得た蛍光層前駆材料を熱処理して得られたものである、ことを特徴とする発光デバイス。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【産業上の利用分野】

本発明は発光素子と蛍光層とを有する発光デバイスの改良に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、発光素子から放出された光を蛍光材料により波長変換し、所望の発光色を得ようとする発光デバイスが提案されている。例えば粒子状の蛍光体を分散させた樹脂製の封止部材（蛍光層）で発光素子を被覆した構成の発光デバイスが特許文献 1 等に提案されている。しかしながら、一般的に蛍光体材料が水分により劣化し易いにもかかわらず、蛍光層を構成する樹脂には吸湿性があるので、水分による蛍光体の劣化回避が充分に行えなかった。

そこで樹脂の代わりに無機材料を用い、そこに蛍光体を分散させることが提案されている（同じく特許文献 1 第 1 5 段落等参照）。これにより、水分による蛍光体の劣化を防止することができる。

また、本発明に関連する技術として特許文献 2 を参照されたい。

#### 【0 0 0 3】

##### 【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 2 1 7 4 6 6 号公報

##### 【特許文献 2】

特開 2 0 0 1 - 2 1 4 0 9 3 号公報

#### 【0 0 0 4】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、発光デバイスにおける蛍光層を改良すべく検討を重ねてきたところ、下記の改良すべき課題を見出した。

蛍光体を分散させる材料として無機材料を選択した場合、例えば汎用的なガラスへ蛍光体を分散させることは不可能である。ガラスの軟化温度において蛍光体が破壊されてしまうからである。したがって、低い軟化温度のガラス（低融点ガラス）を用いることとなるが、蛍光体に熱影響が及ばない温度範囲においては軟化した状態といえども流動性が極めて低く、蛍光体粒子を均等に分散させることが困難である。また、ガラスに混入できる蛍光体粒子量も制限されてしまう。従って、十分な蛍光を得るのに必要な蛍光体を確保するため、蛍光層が厚くなってしまう。そのため、蛍光層の下層（発光素子側）と蛍光層の上層（光放出面側）とでは単位体積あたりに発光素子から受ける光の量に差が生じる。その結果、当該下層と上層とから放出される光において波長スペクトルの分布が異なり、観察

方向によっては色むらの生じるおそれがある。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

この発明では、蛍光体の粒子をガラス等の分散媒中に分散させる方策ではなく、蛍光体の粒子自体を透光性無機系連結層で連結し実質的に蛍光体粒子同士が連続するようにした。

これにより、蛍光層中において蛍光体粒子が均一かつ密に充填された状態となり単位体積当たりの蛍光体量が最大となる。よって、薄い蛍光層によっても十分な蛍光を取り出すことが可能となり、発光素子からの光を高い効率で波長変換できるとともに、蛍光の波長スペクトルも安定して色むら等の発生を未然に防止できる。

かかる発光デバイスはその構成要素の全部を無機系の材料で形成することが可能になるので、発光デバイスを半田リフロー炉等の熱処理工程にのせることが可能となる。

#### 【0006】

以下、この発明の各要素について詳細に説明する。

(発光素子)

発光素子には発光ダイオード、レーザダイオードその他の発光素子が含まれる。発光素子の受発光波長も特に限定されるものではなく、紫外光～緑色系光に有効なIII族窒化物系化合物半導体素子や赤色系光に有効なGaAs系半導体素子を用いることができる。

実施例で用いる紫外線を放出するものはIII族窒化物系化合物半導体発光素子である。ここに、III族窒化物系化合物半導体は、一般式として $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$  ( $0 < x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x + y \leq 1$ ) で表される。 $Al$ を含むものはこのうち、 $AlN$ のいわゆる2元系、 $Al_xGa_{1-x}N$ 及び $Al_xIn_{1-x}N$  (以上において  $0 < x < 1$ ) のいわゆる3元系を包含する。III族窒化物系化合物半導体及びGa $N$ において、III族元素の少なくとも一部をボロン(B)、タリウム(Tl)等で置換しても良く、また、窒素(N)の少なくとも一部もリン(P)、ヒ素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)



等で置換できる。

また、III族窒化物系化合物半導体は任意のドーパントを含むものであっても良い。n型不純物として、シリコン (Si)、ゲルマニウム (Ge)、セレン (Se)、テルル (Te)、カーボン (C) 等を用いることができる。p型不純物として、マグネシウム (Mg)、亜鉛 (Zn)、ベリリウム (Be)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) 等を用いることができる。なお、p型不純物をドーピングした後にIII族窒化物系化合物半導体を電子線照射、プラズマ照射若しくは炉による加熱にさらすことができるが必須ではない。

III族窒化物系化合物半導体層はMOCVD (有機金属気相成長) 法により形成される。素子を構成する全ての半導体層を当該MOCVD法で形成する必要はなく、分子線結晶成長法 (MBE法)、ハライド系気相成長法 (HVPE法)、スパッタ法、イオンプレーティング法等を併用することが可能である。

#### 【0007】

発光素子の構成としては、MIS接合、PIN接合やpn接合を有したホモ構造、ヘテロ構造若しくはダブルヘテロ構造のものを用いることができる。発光層として量子井戸構造 (単一量子井戸構造若しくは多重量子井戸構造) を採用することもできる。かかるIII族窒化物系化合物半導体発光素子として、主たる光受発光方向 (電極面) を光デバイスの光軸方向にしたフェイスアップタイプや主たる光受発光方向を光軸方向と反対方向にして反射光を利用するフリップチップタイプを用いることができる。

#### 【0008】

(蛍光体粒子)

蛍光体粒子には青色系の発光素子とYAG蛍光体との組合せなど、発光デバイスで汎用的に用いられているものをそのまま使用することができる。

例えば、無機系蛍光体として、以下のものを採用することができる。例えば、赤色系の発光色を有する  $6\text{MgO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 : \text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Y}(\text{PV})\text{O}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{CaLa}_{0.1}\text{Eu}_{0.9}\text{Ga}_3\text{O}_7$ 、 $\text{BaY}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{Ga}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}(\text{Y}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})(\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5})_3\text{O}_7$ 、 $\text{Y}_3\text{O}_3 : \text{Eu}$ 、 $\text{YVO}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2 : \text{Eu}$ 、 $3.5\text{MgO} \cdot 0.5\text{MgF}_2\text{GeO}_2$

:  $\text{Mn}^{4+}$ 、及び  $(\text{Y} \cdot \text{Cd}) \text{BO}_2 : \text{Eu}$  等、青色系の発光色を有する  $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5 (\text{PO}_4)_3 \text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Mg})_2 \text{Al}_{16} \text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ba}_3 \text{MgSi}_2 \text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMg}_2 \text{Al}_{16} \text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2 \cdot n \text{B}_2 \text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca})_5 (\text{PO}_4)_3 \text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_2 \text{P}_2 \text{O}_7 : \text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_5 (\text{PO}_4)_3 \text{Cl} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_3 (\text{PO}_4)_6 \text{Cl} : \text{Eu}$ 、 $\text{SrO} \cdot \text{P}_2 \text{O}_5 \cdot \text{B}_2 \text{O}_5 : \text{Eu}$ 、 $(\text{BaCa})_5 (\text{PO}_4)_3 \text{Cl} : \text{Eu}$ 、 $\text{SrLa}_{0.95} \text{Tm}_{0.05} \text{Ga}_3 \text{O}_7$ 、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 、 $\text{GaWO}_4$ 、 $\text{Y}_2 \text{SiO}_6 : \text{Ce}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Ca}_2 \text{B}_4 \text{OCl} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaMgAl}_4 \text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$ 、及び一般式  $(\text{M1}, \text{Eu})_{10} (\text{PO}_4)_6 \text{Cl}_2$  ( $\text{M1}$ は、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、及び $\text{Ba}$ からなる群から選択される少なくとも1種の元素)で表される蛍光体等、緑色系の発光色を有する  $\text{Y}_3 \text{Al}_5 \text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$  ( $\text{YAG}$ )、 $\text{Y}_2 \text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_2 \text{Si}_3 \text{O}_8 \cdot 2 \text{SrCl}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{BaMg}_2 \text{Al}_{16} \text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnSiO}_4 : \text{Mn}$ 、 $\text{Zn}_2 \text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 、 $\text{LaPO}_4 : \text{Tb}$ 、 $\text{SrAl}_2 \text{O}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{SrLa}_{0.2} \text{Tb}_{0.8} \text{Ga}_3 \text{O}_7$ 、 $\text{CaY}_{0.9} \text{Pr}_{0.1} \text{Ga}_3 \text{O}_7$ 、 $\text{ZnGd}_{0.8} \text{Ho}_{0.2} \text{Ga}_3 \text{O}_7$ 、 $\text{SrLa}_{0.6} \text{Tb}_{0.4} \text{Al}_3 \text{O}_7$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd}) \text{S} : \text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Zn}_2 \text{SiO}_4 : \text{Mn}$ 、 $\text{ZnSiO}_4 : \text{Mn}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $(\text{Zn} \cdot \text{Cd}) \text{S} : \text{Cu}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 $\text{GdOS} : \text{Tb}$ 、 $\text{LaOS} : \text{Tb}$ 、 $\text{YSiO}_4 : \text{Ce} \cdot \text{Tb}$ 、 $\text{ZnGeO}_4 : \text{Mn}$ 、 $\text{GeMgAlO} : \text{Tb}$ 、 $\text{SrGaS} : \text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cu} \cdot \text{Co}$ 、 $\text{MgO} \cdot n \text{B}_2 \text{O}_3 : \text{Ge}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{LaOBr} : \text{Tb}$ 、 $\text{Tm}$ 、及び $\text{La}_2 \text{O}_2 \text{S} : \text{Tb}$ 等を用いることができる。また、白色系の発光色を有する $\text{YVO}_4 : \text{Dy}$ 、黄色系の発光色を有する $\text{CaLu}_{0.5} \text{Dy}_{0.5} \text{Ga}_3 \text{O}_7$ を用いることもできる。

#### 【0009】

発光素子からの光の波長が400nm以下の所謂紫外線であった場合、例えば、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd}) \text{S} : \text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 $\text{Au}$ 、

Al、 $Y_2SiO_5:Tb$ 、 $(Zn, Cd)S:Cu$ 、 $Gd_2O_2S:Tb$ 、 $Y_2O_2S:Tb$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $(Zn, Cd)S:Ag$ 、 $ZnS:Ag$ 、 $Cu$ 、 $Ga$ 、 $Cl$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Tb$ 、 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Tb$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $LaPO_4:Ce, Tb$ 、 $Y_2O_3S:Eu$ 、 $YVO_4:Eu$ 、 $ZnS:Mn$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $ZnS:Ag$ 、 $ZnS:Ag$ 、 $Al$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu$ 、 $Sr_{10}(PO_4)_6Cl_2:Eu$ 、 $(Ba, Sr, Eu)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $(Ba, Eu)MgAl_{10}O_{17}$ 、 $ZnO:Zn$ 、 $Y_2SiO_5:Ce$ のいずれか又はこれらの中から選ばれる二以上の蛍光体を組み合わせて用いることができる。

### 【0010】

異なる種類の蛍光体を二以上組み合わせて用いることもできる。

第2の蛍光体は発光素子からの光を吸収して第3の波長光を放出するばかりでなく、第1の蛍光体から放出された蛍光を吸収して第3の波長光を放出するタイプでもよい。

蛍光体に光拡散材を併用することもできる。これにより発光ムラの減少を図ることもできる。

### 【0011】

(透光性無機系連結層)

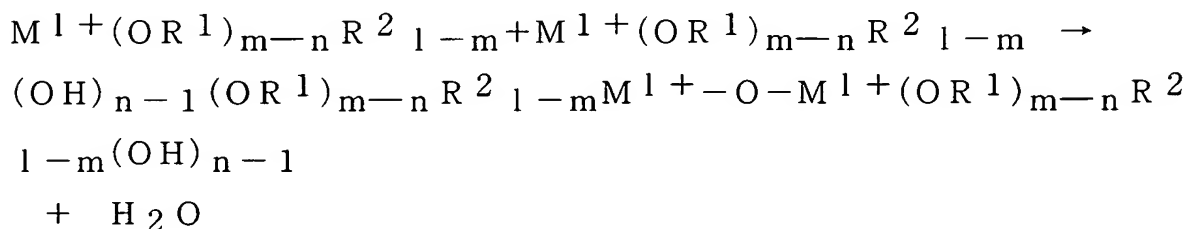
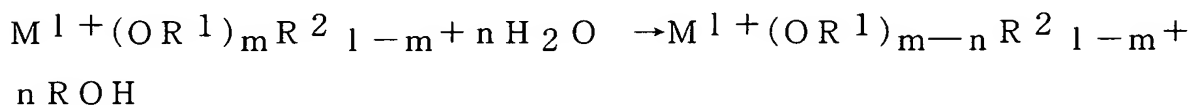
透光性無機系連結層は蛍光体粒子を相互に結合させる無機系の材料からなる。従来技術では蛍光体粒子の分散媒として透光性樹脂や低融点ガラスが用いられていたが、この発明の透光性無機系連結層は分散媒として蛍光体粒子を分散させるものではない。透光性無機系連結層が蛍光層に占める体積は蛍光体粒子に比べて極端に小さいからである。図1に示すように、蛍光体粒子1の平均粒径が数 $\mu m$ であるのに対し、この蛍光体粒子1を被覆する透光性無機系連結層3の膜厚は数 $nm$ である。換言すれば、当該数 $nm$ の極薄い連結層3を介してその約1000倍もの大きさの蛍光体粒子1が連結されている。従って、蛍光体粒子1を均一かつ密に充填するためには、透光性無機系連結層3の膜厚を蛍光体粒子の平均粒径以下とすることが好ましい。

## 【0012】

かかる透光性無機系連結層は無機系被膜形成液から形成することができる。この無機系被膜形成液は、例えば半導体基板の保護被膜を形成するものを用いることができる。この無機系被膜形成液は半導体基板の上に塗布され、乾燥後焼成することによって薄膜（保護膜）となり当該半導体基板に密着する。かかる無機系被膜形成液は、粘度が小さく蛍光体粒子と均等に混合して蛍光体粒子の周囲に薄い膜を形成し、もってこれらを相互に連結するものであれば特に限定されるものではない。例えば化学式  $M^1 + (OR^1)_m R^2_{1-m}$ （式中  $R^1$  は炭素数 1～5 の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基、 $R^2$  はビニル、アミノ、イミノ、エポキシ、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、フェニル、メルカプト及びアルキル基から選ばれる少なくとも一種類を含む有機基、 $l$  は  $M$  の価数で、 $l$  及び  $m$  は整数を表す）で表されるアルコキシド化合物の加水分解物及び加水分解・縮重合物の混合物からなる無機系被膜形成液を用いることができる。ここに  $M$  は  $Si$ 、 $Al$ 、 $Zr$ 、 $Ti$  等の元素を用いることができる。

## 【0013】

一般式  $M^1 + (OR^1)_m R^2_{1-m}$  で表されるアルコキシド化合物の加水分解・縮重合は次のようにして行われる。



## 【0014】

この発明で用いる無機系被膜形成液は上記アルコキシド化合物の加水分解・縮重合物の混合物であり、水と同程度の流動性を有する。

上記において金属元素  $M$  が  $Si$  のときには、次に示されるシラン化合物を用いることができる。ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシ

ドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -シアノエチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどである。

#### 【0015】

無機系被膜形成液として上記の他に、ポリイミドシロキサンなど特許文献2に記載の被膜形成液を用いることも可能と考えられる（特開平11-110754号公報、特開9-183948号公報参照）。

上記各種無機系被膜形成液として2種以上を併用することもできる。

#### 【0016】

かかる無機系被膜形成液と蛍光体粒子とを混合して蛍光層前駆材料を得る。この蛍光層前駆材料はゾル状であって流動性が高い。従って、これを用いて任意形状の蛍光層を形成することができる。発光素子へ蛍光層前駆材料を直接塗布することにより、発光素子の全体をこの材料で被覆することができる。勿論、発光素子のマウントされたカップ状の部分へ当該材料を充填してもよい。

#### 【0017】

この無機系被膜形成液は比較的低温で硬化し蛍光体粒子を固定する。実施例のシラン化合物の場合は200℃程度で硬化する。更には、400℃程度の熱処理により有機成分の多くが解離することとなる。なお、500℃を越えて加熱をすると蛍光体に変性するおそれがある。したがって、無機系被膜形成液の加熱温度は500℃以下とすることが好ましい。

#### 【0018】

また、この蛍光層前駆材料の流動性を利用してこれをモールド成形することも

可能である。即ち、蛍光層の形状の金型へ当該蛍光層前駆材料を注入し、型成形する。このようにして形成された蛍光層を発光素子へ被着する。これにより、蛍光層を任意の形状にかつ高い寸法精度で形成可能となる。

### 【0019】

#### 【実施例】

次に、この発明の実施例について説明する。

#### (第1実施例)

この実施例では光学素子として図2に示すフェイスアップタイプのIII族窒化物系化合物半導体発光素子10を用いた。この発光素子は青色系光を放出する。

発光素子10の各層のスペックは次の通りである。

層	: 組成
p型層15	: p-GaN:Mg
発光する層を含む層14	: InGaN層を含む
n型層13	: n-GaN:Si
バッファ層12	: AlN
基板11	: サファイア

なお、発光する層を含む層のIII族元素の組成比を調整することにより発光素子の発光波長を調整可能である。また、透光性電極16及びp電極17の代わりにp型層15の上面を被覆する厚膜なp型電極を採用するフリップチップタイプの発光素子を用いることもできる。

### 【0020】

基板11の上にはバッファ層12を介してn型不純物としてSiをドーピングしたGaNからなるn型層13を形成する。ここで、基板11にはサファイアを用いたがこれに限定されることはなく、サファイア、スピネル、炭化シリコン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化マンガン、ジルコニウムボライド、III族窒化物系化合物半導体単結晶等を用いることができる。さらにバッファ層はAlNを用いてMOCVD法で形成されるがこれに限定されることはなく、材料としてはGaN、InN、AlGaN、InGaN及びAlInGaN等を用いることができ、製法としては分子線結晶成長法(MBE法)、ハライド系気相成長法(HV

PE法)、スパッタ法、イオンプレーティング法等を用いることができる。III族窒化物系化合物半導体を基板として用いた場合は、当該バッファ層を省略することができる。

さらに基板とバッファ層は半導体素子形成後に、必要に応じて、除去することもできる。

ここでn型層13はGaNで形成したが、AlGaN、InGaN若しくはAlInGaNを用いることができる。

また、n型層13はn型不純物としてSiをドーピングしたが、このほかにn型不純物として、Ge、Se、Te、C等を用いることもできる。

発光する層を含む層14は量子井戸構造(多重量子井戸構造、若しくは単一量子井戸構造)を含んでいてもよく、また発光素子の構造としてはシングルヘテロ型、ダブルヘテロ型及びホモ接合型のものなどでもよい。

#### 【0021】

発光する層を含む層14はp型層15の側にMg等をドーピングしたバンドギャップの広いIII族窒化物系化合物半導体層を含むこともできる。これは発光する層を含む層14中に注入された電子がp型層15に拡散するのを効果的に防止するためである。

発光する層を含む層14の上にp型不純物としてMgをドーピングしたGaNからなるp型層15を形成する。このp型層15はAlGaN、InGaN又はAlInGaNとすることもできる、また、p型不純物としてはZn、Be、Ca、Sr、Baを用いることもできる。p型不純物の導入後に、電子線照射、炉による加熱、プラズマ照射等の周知の方法により低抵抗化することも可能である。

上記構成の発光素子において、各III族窒化物系化合物半導体層は一般的な条件でMOCVDを実行して形成するか、分子線結晶成長法(MBE法)、ハライド系気相成長法(HVPE法)、スパッタ法、イオンプレーティング法等の方法で形成することもできる。

#### 【0022】

n電極18はAlとVの2層で構成され、p型層15を形成した後にp型層15、発光する層を含む層14、及びn型層13の一部をエッチングにより除去す

ることにより表出した n 型層 13 上に蒸着で形成される。

透光性電極 16 は金を含む薄膜であって、p 型層 15 の上に積層される。p 電極 17 も金を含む材料で構成されており、蒸着により透光性電極 16 の上に形成される。以上の工程により各層及び各電極を形成した後、各チップの分離工程を行う。

#### 【0023】

蛍光層前駆材料は次のようにして調製した。

まず、200 ml ビーカーに  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 70.71 g と水 32.32 g とイソプロピルセロソルブ 54.97 g を取り室温で 1 時間攪拌して、無機系被膜形成液を得る。

この無機系被膜形成液に YAG 系蛍光体粒子（平均粒子径  $3\ \mu\text{m}$ ）61.0 g をボールミルポットに入れて 3 時間ボールミルにより分散させ蛍光層前駆材料とする。

#### 【0024】

この蛍光層前駆材料を  $400^\circ\text{C}$  で 10 分焼成したとき、無機系被膜形成液が硬化して薄い透光性無機系連結層となり蛍光体粒子を被覆する。これにより蛍光体粒子は相互に連結固定され、蛍光層となる。

#### 【0025】

次に、この蛍光層前駆材料をウエハから分離前の発光素子 10 の上面（主たる発光面）に塗布し、上記条件（ $400^\circ\text{C}$ 、10 分）で熱処理すると、図 3 に示すように、発光素子 10 の上面に蛍光層 20 が形成されることとなる。ウエハから分離された発光素子 10 へ蛍光層前駆材料を塗布すると、その流動性により蛍光層前駆材料は発光素子の側面までも被覆することができる。また、蛍光層前駆材料に対して発光素子を浸漬すれば、発光素子の全表面を当該蛍光層前駆材料で被覆できる。この状態で熱処理をすれば、発光素子の全ての表面を蛍光層で被覆可能となる（図 4、図 5 参照）。

#### 【0026】

蛍光層 20 で被覆された発光素子 10 を組み付けた発光デバイス 30 の例を図 6 に示す。この発光デバイス 30 において発光素子 10 はマウントリード 31 の



カップ部 32 の底面に固定される。マウントリード 31、サブリード 33 は砲弾型の封止部材 37 で封止されている。

かかる構成の発光デバイス 30 によれば、発光素子 10 から放出された光は蛍光層 20 において蛍光体を励起させ、蛍光体から蛍光を放出させる。例えば発光素子 10 として青色系発光ダイオードを選択し、青色光を励起光とする蛍光体と組合せると、発光デバイス 30 として白色系の出力光が得られる。

#### 【0027】

図 7 には、他の態様の発光デバイス 40 を示す。なお、図 6 と同一の要素には同一の符号を付してその説明を省略する。この発光デバイス 40 では、発光素子 10 の表面に蛍光層 20 を積層する代わりに、カップ部 32 へ蛍光体前駆材料を充填固化した。これにより、発光素子 10 を全体的に囲う蛍光層 41 が得られる。なお、この実施例の蛍光層 41 においては蛍光体が密に充填されているので、蛍光体の種類によっては蛍光層としての光透過率が低下してしまうおそれがある。この場合には、光の通路を確保するため透光性の充填材粒子を蛍光体粒子に混合することが好ましい。

#### 【0028】

##### (第 2 実施例)

この実施例では、蛍光体前駆材料を用いて蛍光層をモールド成形する。

蛍光体前駆材料としては、前の実施例で用いたものに増粘材等の助剤を加え、モールド成形に適した粘度とする。

図 8 に示す発光デバイス 50 では、プレス成形されたカップ状の蛍光層 51 が発光素子 10 に被せられている。なお、図 6 と同一の要素には同一の符号を付してその説明を省略する。この蛍光層 51 の平面図を図 9 に示す。図 9 に示すとおり、型成形されたこの実施例の蛍光層 51 にはボンディングワイヤを逃がすための切欠き 52、53 が形成されている。

#### 【0029】

図 10 には他の例の発光デバイス 60 を示す。この発光デバイス 60 ではフリップチップタイプの発光素子 61 が用いられる。この発光素子 61 はバンプ 62、63 を介してリードフレーム 65、66 へ連結される。発光素子 61 にはマス

形にプレス成形された蛍光層 68 が被せられている。フリップチップタイプの発光素子は、図 2 に示すフェイスアップタイプのものにおいて、透光性電極 16 とパット形の p 電極 17 の代わりに p 型層の表面を被覆する厚膜の p 電極を積層した構成である。

#### 【0030】

モールド成形された蛍光層の例として、図 11 に示すものを採用することができる。図 11A に示す蛍光層 71 は砲弾型である。図 11B に示す蛍光層 72 は反射レンズ形である。

#### 【0031】

図 12 に示す発光デバイス 80 では型成形した蛍光層 81 を基体としてこれへ発光素子 10 をマウントしている。図中符号 83 は反射ケース、符号 84、85 はリードである。かかる発光デバイス 80 によれば、発光素子 10 から放出された光は反射ケース 83 で反射され、基体である蛍光層 81 へ入射してその蛍光体を励起させる。

#### 【0032】

この発明は、上記発明の実施の形態及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

この発明の蛍光層の構造を模式的に示す図である。

##### 【図 2】

この発明の実施例で用いる発光素子の構成を示す断面図である。

##### 【図 3】

実施例の蛍光層を備えた発光素子を示す断面図である。

##### 【図 4】

他の実施例の蛍光層を備えた発光素子を示す断面図である。

##### 【図 5】

他の実施例の蛍光層を備えた発光素子を示す断面図である。

## 【図 6】

図 3 に示した発光素子を備えた発光デバイスの構成を示す断面図である。

## 【図 7】

他の実施例の発光デバイスを示す断面図である。

## 【図 8】

他の実施例の発光デバイスを示す断面図である。

## 【図 9】

フェイスアップタイプの発光素子用にモールド成形された蛍光層の平面図である。

## 【図 10】

他の実施例の発光デバイスの構成を示す断面図である。

## 【図 11】

フリップチップタイプの発光素子用にモールド成形された蛍光層を示す側面図である。

## 【図 12】

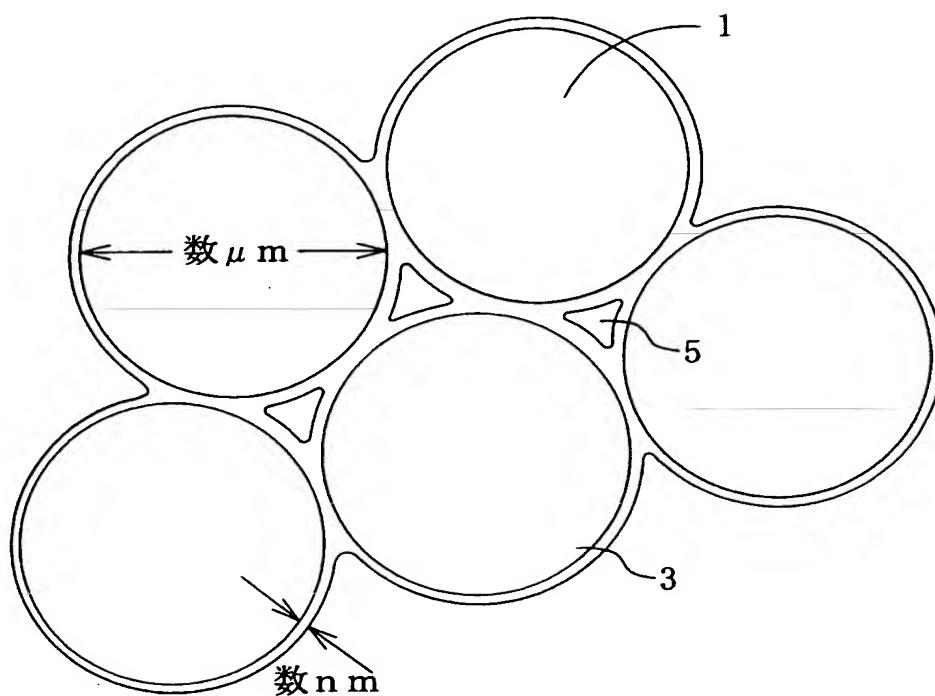
他の実施例の発光デバイスの構成を示す断面図である。

## 【符号の説明】

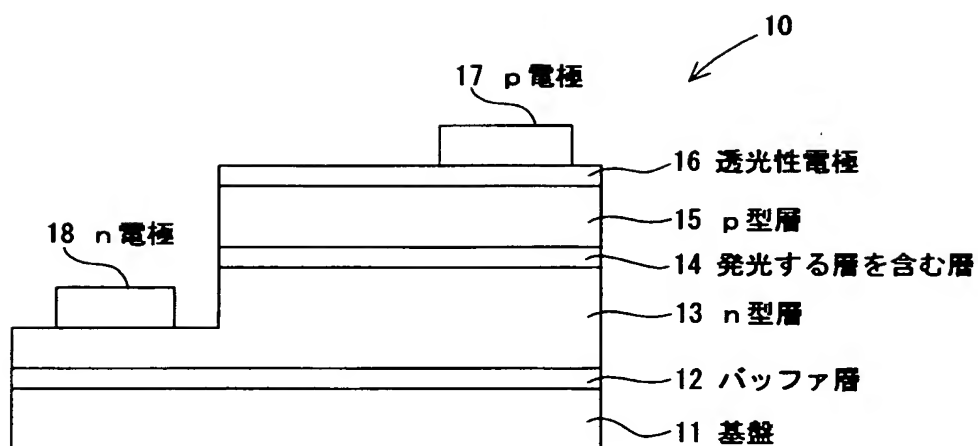
- 1 蛍光体粒子
- 3 透光性無機系連結層
- 5 空間
- 10、61 発光素子
- 20、41、51、68、71、72、73、81 蛍光層
- 30、40、50、60、80 発光デバイス

【書類名】 図面

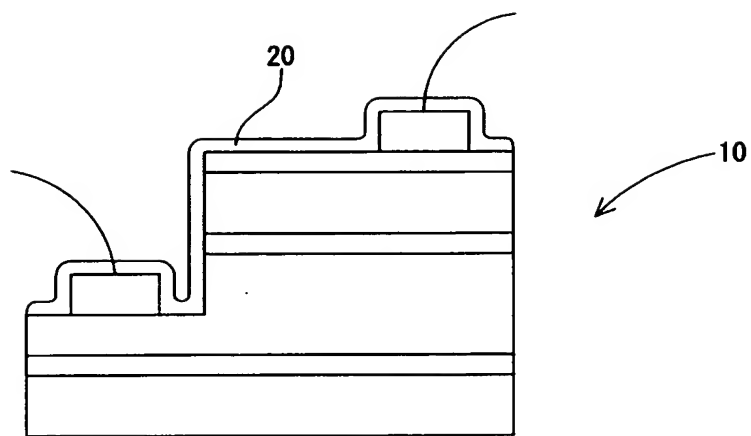
【図 1】



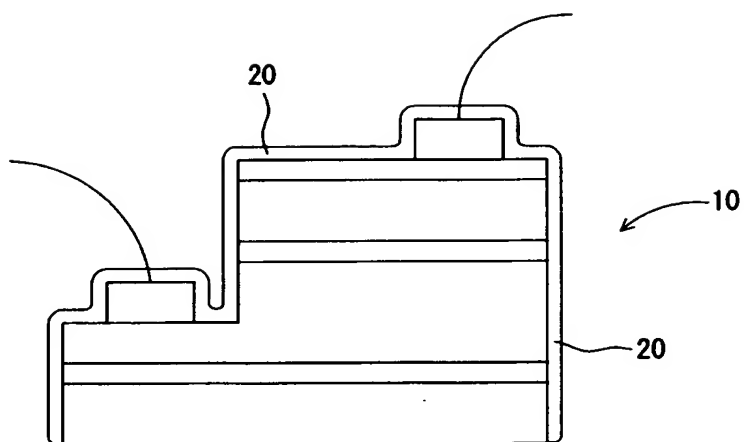
【図 2】



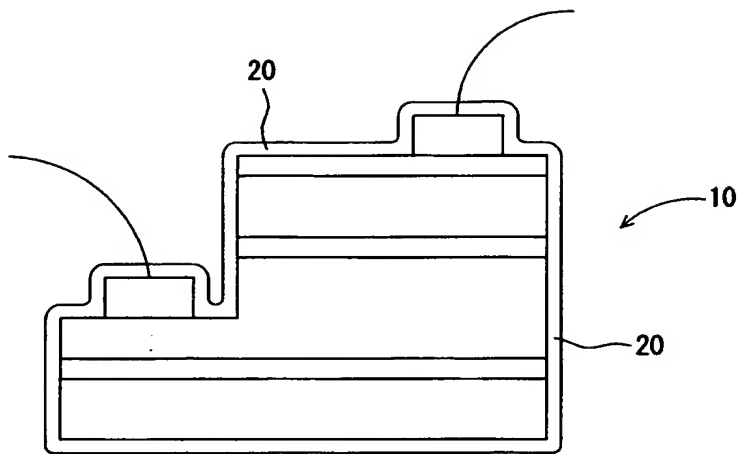
【図 3】



【図 4】

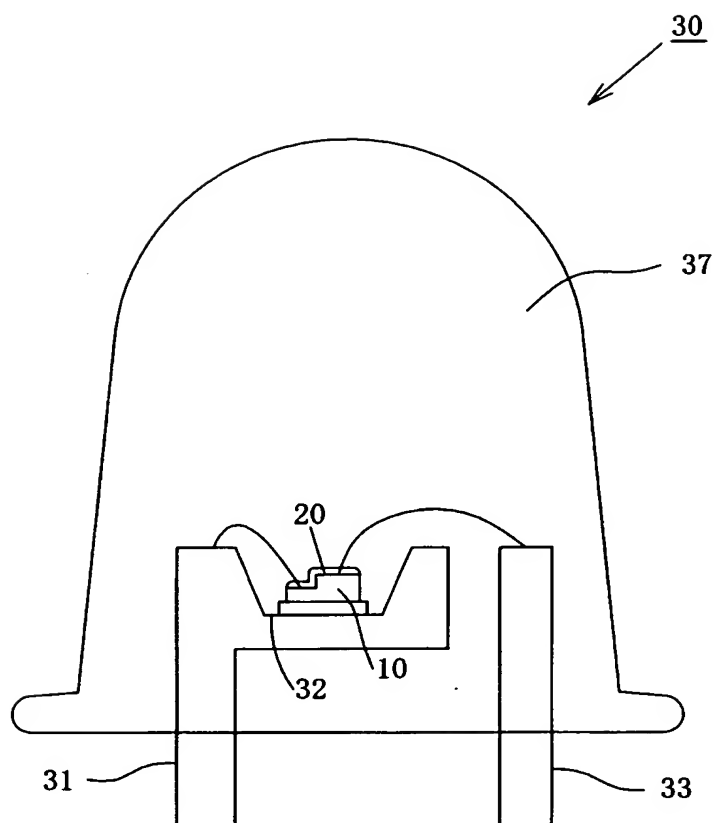


【図 5】

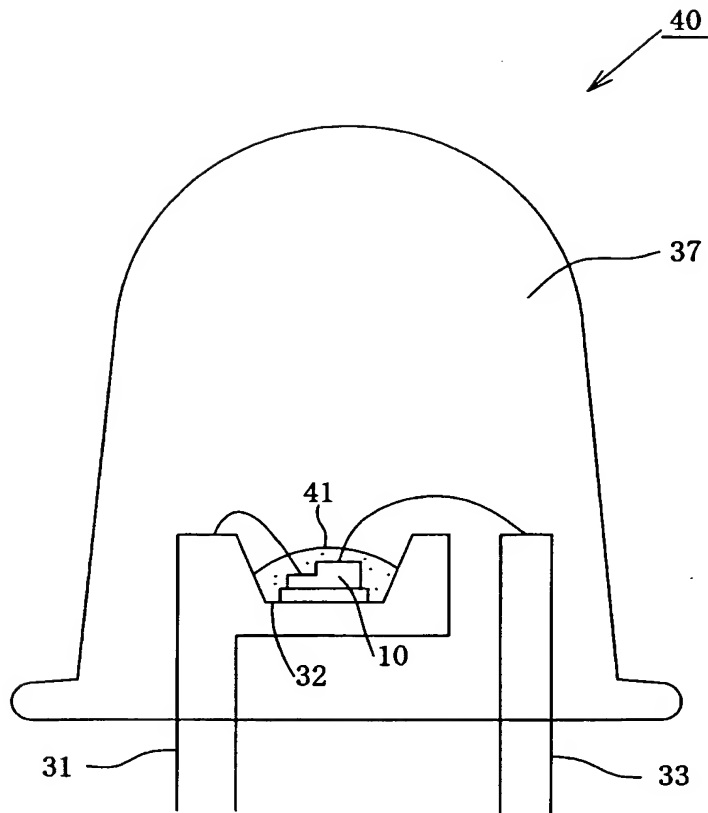




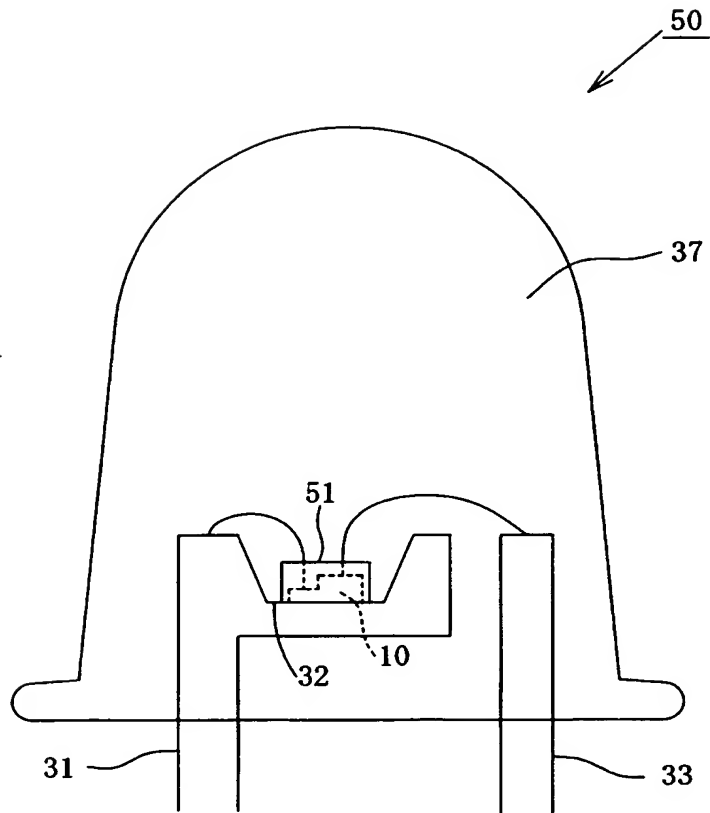
【図 6】



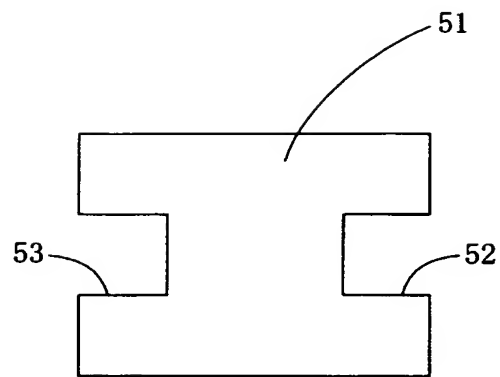
【図 7】



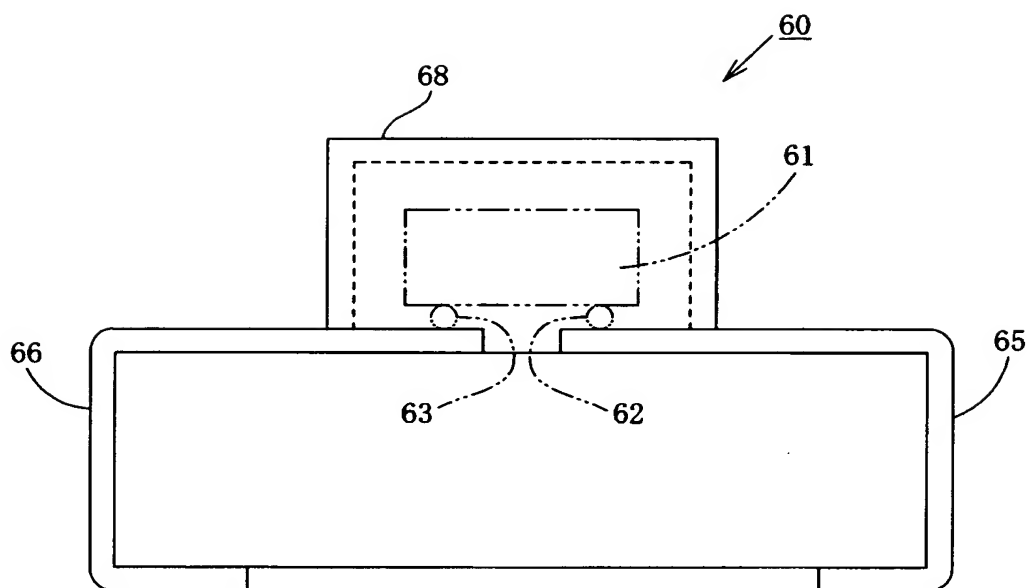
【図 8】



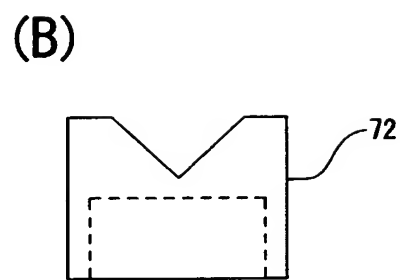
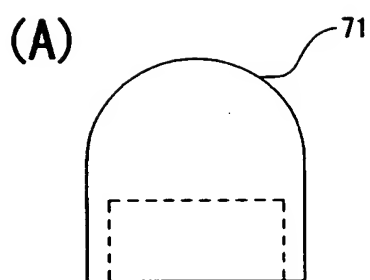
【図 9】



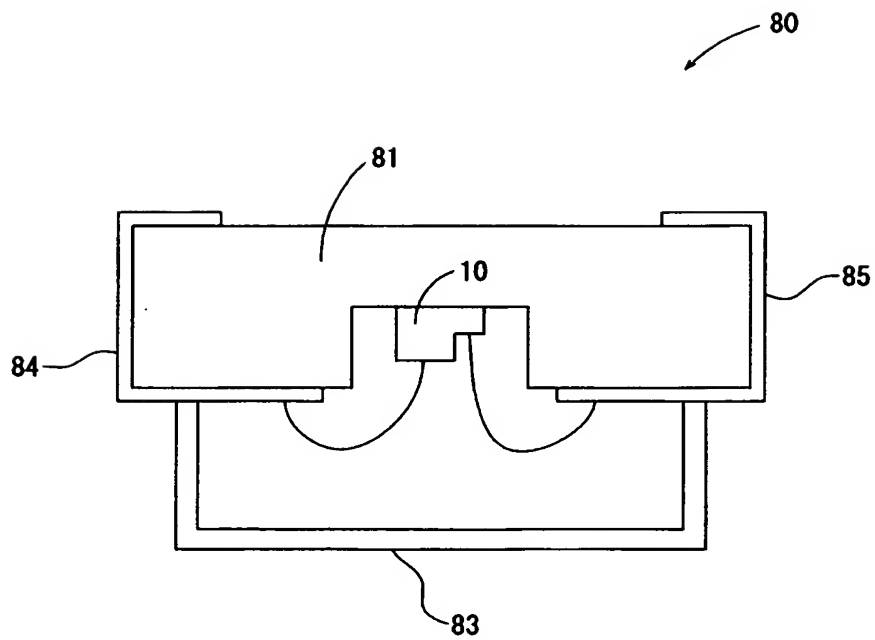
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 新規構成の蛍光層を備えた発光デバイスを提供する。この蛍光層において、均一な蛍光を得るために蛍光体粒子が密に充填されるようにする。

【構成】 蛍光体の粒子自体を透光性無機系連結層で連結し実質的に蛍光体粒子同士が連続するようした。

【選択図】 図 1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 0 4 2 3 9
受付番号	5 0 3 0 0 0 3 2 4 7 6
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月10日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - " 0 0 4 " 2 3 9

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 4 1 4 6 3 ]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年    8 月    9 日

[ 変 更 理 由 ]

新 規 登 録

住   所

愛 知 県 西 春 日 井 郡 春 日 町 大 字 落 合 字 長 畑 1 番 地

氏   名

豊 田 合 成 株 式 会 社

特願 2 0 0 3 - 0 0 4 2 3 9

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 5 0 7 7 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市中区上前津 2 丁目 9 番 2 9 号

氏 名

株式会社槌屋